

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-312372

(43)Date of publication of application : 20.12.1988

(51)Int.Cl.

C09D 11/00
C09D 11/00

(21)Application number : 62-146929

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 15.06.1987

(72)Inventor : MURAKAMI KAKUJI
KAMIMURA HIROYUKI
ARIGA TAMOTSU

(54) INK COMPOSITION AND RECORDING METHOD USING SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an ink composition of high dryability, free from blur, etc., leading to clear printed image formation, resistant to development of cloggings, good in storage stability, suitable for ink jet recording, with the viscosity regulated in association with the dynamic surface tension.

CONSTITUTION: The objective ink composition high in dryability even applied on paper of high sizing degree such as ≥ 10 sec of stocking sizing degree, capable of giving clear printed images free from blur etc., consisting of a composition satisfying the condition: [dynamic surface tension with a life of 0msec (dyne/cm)]+[viscosity (cp)]=42W49.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2516218号

(45) 発行日 平成 8 年 (1996) 7 月 24 日

(24) 登録日 平成 8 年 (1996) 4 月 30 日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P S Z		C 0 9 D 11/00	P S Z

発明の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-146929	(73) 特許権者	999999999 株式会社リコー 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
(22) 出願日	昭和62年(1987) 6 月 15 日	(72) 発明者	村上 格二 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株 式会社リコー内
(65) 公開番号	特開昭63-312372	(72) 発明者	上村 浩之 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株 式会社リコー内
(43) 公開日	昭和63年(1988) 12 月 20 日	(72) 発明者	有賀 保 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株 式会社リコー内
		(74) 代理人	弁理士 小松 秀岳 (外 2 名)
		審査官	中島 庸子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物およびそれを用いる記録方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】色剤、湿潤剤及び水を含有するインクジェット用インク組成物において、該インク組成物が下記 (1) 式の条件を満たすことを特徴とする水性インク組成物。

[寿命 0msec の動的表面張力 (dyne/cm)] + [粘度 (c p)]

= 42 ~ 49

(1)

【請求項 2】色剤、湿潤剤及び水を含有するインクジェット用インク組成物を用いた記録方法において、該インク組成物が下記 (1) 式の条件を満たす水性インク組成物であって、これを用いて、ステキヒトサイズ度が 10 秒以上の紙に印字することを特徴とする記録方法。

[寿命 0msec の動的表面張力 (dyne/cm)] + [粘度 (c p)]

= 42 ~ 49

(1)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は一般筆記記録分野に有用なインク組成物、とくにインクジェット記録に好適なインク組成物およびその使用方法に関する。

【従来技術】

従来よりインクに界面活性剤や多価アルコール、多価アルコール誘導体を添加して、インクの乾燥性を向上せしめることあるいは目詰りを防止することが提案されている。たとえば、特公昭 60-34992 (特開昭 55-29546) にはインクの界面活性剤によりインクの表面張力を低下せしめて乾燥性を高めることが提案されている。界面活性剤の添加により確かに静的表面張力は低下し、わずかな乾燥性向上の効果がある。しかしながら、このようなイ

ンクではステキヒトサイズ度が10秒以上の紙に対して印字した場合明細書に記されているような乾燥性向上の効果はなく、期待する乾燥性向上の効果を得るには、少なくとも2wt%以上の界面活性剤を添加する必要がある。界面活性剤は水、溶剤いずれにも溶解しにくく、このような高濃度に添加すると、使用環境の変化により界面活性剤が液媒体と分離したり、析出してきたりする。また界面活性剤をインクに添加することにより一般に泡立ちが生じ易く、プリンター内やインクの製造工程においてトラブルを生じ易い欠点もある。

また特公昭51-40484には多価アルコール、多価アルコールのエステルおよびそれらの両方をインクに用いることが開示されている。しかしこの実施例に記載されているインクはいずれも50dyne/cm以上の動的表面張力を示すものであり、乾燥性は十分なものではない。

さらに特公昭62-13388には多価アルコールと多価アルコール誘導体の両方を用いることが示されているが、これにも界面活性剤が添加されており前記のような欠点がある。また実施例1にはジエチレングリコールモノブチルエーテル6wt%、グリセリン10wt%をインクに含有させた例があるが、このようなインクではジエチレングリコールモノブチルエーテルの含有量が高すぎて画像にじみが発生し鮮明な画像は得られない。

【目的】

そこで本発明は乾燥性が高く、にじみ等のない鮮明な画像を形成し得て、なおかつ目詰りを生じることがなく、また、保存安定性にもすぐれたインク組成物を提供することを目的とするものであり、また本発明はこのインク組成物を用いる記録方法を提供することを目的とするものである。

【構成】

本発明者は従来より上記特性を有するインク組成物について研究を重ねてきたが、インクの紙への浸透速度は静的表面張力ではなく動的表面張力に影響されることを見出し、このことに着目して本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、色剤、湿潤剤及び水を含有するインクジェット用インク組成物において、該インク組成物が下記(1)式の条件を満たすことを特徴とする水性インク組成物。

[寿命0msecの動的表面張力 (dyne/cm)]

+ [粘度 (cp)] = 42~49... (1)、また (2) 上記イ *

$$\frac{b}{a} = \frac{r_x - r_i}{r_x + r_i}$$

ρ は密度、 f は流速

から動的表面張力 r_d を求める。第2図はドデシルスルホン酸ナトリウムの0.3wt%水溶液の測定例である。寿命0 msecの表面張力は実際には測定できないので図で0secに

* ンク組成物を用いて、ステキヒトサイズ度が10秒以上の紙に印字することを特徴とする記録方法である。

上記したように、本発明はインクの表面張力と粘度の関係が(1)式の関係にあるとき、ステキヒトサイズ度で10秒以上の紙に印字した時に乾燥性および画像の鮮明性が満足されるものとなることを見出し完成されたものである。

従来の水性インクはその動的表面張力が水の表面張力が高いためにステキヒトサイズ度が10秒以上の紙に印字した時に十分な乾燥性が得られなかった。またエタノール、メチルイソブチルケトン等の有機溶剤を主液媒体としたインクは逆にその動的表面張力が低過ぎるため、紙に印字した時の乾燥は著しく速いが、得られる画像はにじみがあったり濃度が低かったりするために鮮明性に欠けていた。

従来より界面活性剤の添加によりインクの表面張力を低下せしめ、紙へのインクの濡れ性を高めることにより、インクの紙中への浸透速度を高めることによって乾燥性を向上しようとする試みはあった。しかしながらこの方法では満足の得られる結果は得られない。その原因の一つは界面活性剤で低下するのは一般にデュ・ヌイ法(リング法)、吊板法で測定されている静的表面張力であり、界面活性剤の添加は動的表面張力の低下にほとんど効果をもたない。本発明者はインクの紙中への浸透速度は静的表面張力とは関係なく動的表面張力で決定されることを見出した。

動的表面張力は振動ジェット法、メニスカス落下法、最大泡圧法等により測定されるが、振動ジェット法による測定法はRaymond Defay, et al, J. Colloid Sci. 13553 (1958) 等に記載されている。振動ジェット法はインクの浸透に関係する比較的短い寿命の表面張力を測定するのに適した方法である。測定は楕円形のノズルから噴出するジェットの形状の観測により行なうものである。第1図において波長 λ 、最大半径 r_x 、最小半径 r_i を測定し、Sutherlandの式

$$r_d = \frac{4 \rho f^2 \left(1 + \frac{37}{24} \cdot \frac{b^2}{a^2} \right)}{6 r \lambda^2 \left(1 + \frac{5}{3} \frac{\pi^2 r^2}{\lambda^2} \right)}$$

ただし

$$r = \frac{r_x + r_i}{2}$$

外挿して、0msecの動的表面張力 γ_0 を求める。

動的表面張力の他の測定法は不安定ジェット法である。この方法は例えば電歪素子によりジェット法に対して軸対称な変位を加え、円形のノズルからのジェットの

吐出の仕方を観測することにより

* * Weberの式

$$\gamma_0 = C \frac{2 \rho a^3 (a^2 + a \frac{3 \eta k}{\rho})}{(1 - k^2 a^2) k^2 a^2}$$

$$a = \frac{1}{T} \ln \frac{r_4 - r_3}{r_2 - r_1}, \quad k = \frac{2 \pi}{\lambda}$$

C:定数、 λ :波長、a:ノズル径、

η :粘度

から γ_0 を求めるものである(第3図)。

不安定ジェット法ではジェットの流速を10~30m/secにして測定できるため、0.02~0.2msecの寿命の動的表面張力が測定できる。従ってこの測定法で測定された値は寿命0の動的表面張力とほぼ同一の値となる。本発明の実施例の動的表面張力の値はすべてこの不安定ジェット法により、0.05~0.15msecの寿命の表面張力を測定したものである。

粘度は回転粘度計、細管通過型粘度計等で測定できる。ほとんどのインクジェット用インクはニュートン流体であり、測定法による差はない。本発明の実施例ではE型の回転粘度計を用いて測定した。

γ_0 の値は36~48dyne/cmが適当であり、より好ましくは38~45dyne/cmである。これ以下の値では低表面張力の有機溶剤を主液媒体として用いたのと同様に乾燥性は高いが画像にじみが発生したり、画像濃度が低下したり、画像の色調が変化し、鮮明な画像が得られない。またこれ以上の値のインクではサイズのきいた紙に印字した時に十分な乾燥速度が得られない。

我々は鋭意研究の結果、画像の乾燥性と画像の鮮明性との関係が動的表面張力のみで決定されるものではなく、インクの粘度との相関も有することを発見し、インクの(1)式の物性範囲内にコントロールすることにより最適な画像が得られるインクを得た。すなわち粘度の高いインクではその逆となる。これは粘度の高いインクはそれだけ浸透速度が遅くなるために、より低表面張力にする必要があると考えられる。

(1)式の値が44~47の時に特に好ましい結果が得られる。

本発明に使用できる色剤は特に限定されるものではなく、従来から知られている染料が使用できる。水性インクに対してはカラーインデックスにおける酸性染料、直接染料、塩基性染料、反応性染料が用いられる。

具体的な例として水性インクに用いられる染料としては、

C.I.アシッドイエロー17、23、38、42、44、79、142

C.I.ダイレクトイエロー1、12、24、26、33、44、50、86、142、144

C.I.フーディエロー3、4

10 C.I.アシッドレッド1、8、13、14、18、26、27、35、37、42、52、82、85、87、89、92、97、106、111、114、115、134、186、249、254、289

C.I.ダイレクトレッド1、4、9、13、17、20、28、31、39、80、81、83、89、225、227

C.I.フードレッド7、9、14

C.I.ダイレクトオレンジ26、29、62、102

C.I.アシッドブルー9、29、45、80、92、249

C.I.ダイレクトブルー1、2、6、15、22、25、71、76、78、86、87、90、98、163、165、202

20 C.I.フードブルー1、2

C.I.アシッドブラック1、2、7、24、26、94

C.I.ダイレクトブラック19、22、32、38、51、56、71、74、75、77、154

C.I.フードブラック2

が好ましい例として挙げられる。

また水以外の液体を主液媒体としたインクには

C.I.ソルベントイエロー1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、14、16、17、26、27、29、30、35、39、40、46、49、50、51、56、61、80、86、87、89、96

30

C.I.ソルベントオレンジ12、23、31、43、51、61

C.I.ソルベントレッド1、2、3、16、17、18、19、20、22、24、25、26、40、52、59、60、63、67、68、121

C.I.ソルベントブルー2、6、11、15、20、30、31、32、35、36、55、58、71、72

C.I.ソルベントブラック3、10、11、12、13

が好ましい染料の例として挙げる事ができる。

これらの染料はインク中に1.5~5wt%添加することが好ましい。

40

湿潤剤としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール200、300、400、600、1500、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコールが水性インクの場合は、その染料溶解性の高い点、蒸発速度の小さい点、平衡水分量の大きい点等で最も好ましいものである。

多価アルコール以外の湿潤剤としてはN-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、トリ

50

エタノールアミンが好ましく使用できるものである。

これらの湿潤剤は1種又は多種をインク中にその総量として5~95wt%、好ましくは15~65wt%添加される。

前記の染料および湿潤剤、水を主成分として成る従来のインクはその動的表面張力 r_0 が50dyne/cm以上のものである。前記の染料の中には静的表面張力をこれ以上に低下せしめるものもあるが、これは主として染料中の不純物の効果による低下と推定され、動的表面張力に大きな効果を及ぼさない。

水性インクにおいてその動的表面張力を低下せしめるにはジエチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールのエーテル類を添加するが、それらが水への溶解性が高いこと、沸点が高いこと染料の溶解性が高い点等において好ましい。特に好ましいものはジエチレングリコールモノブチルエーテルである。

多価アルコールのエーテル類においてもそれ自体の表面張力が著しく低いにもかかわらず動的表面張力の低下には効果が小さいものがある。例えばエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等である。これらを水性インクに添加して動的表面張力を所望の値にするためにはインク中に5wt%以上の添加が必要となるが、これらの多価アルコールのエーテル類は多価アルコール類に比較して沸点が低く湿潤作用が小さいので水性インク中に多量にに入れるのは好ましくない。

従って多価アルコールと前記の動的表面張力を低下せしめる効果の大きい多価アルコールのエーテル類をその重量比において8~15となるように、またその合計量が15wt%以上となるように添加するのが好ましい。15%以下では長期間印字を休止した時に目詰りを生じ易いからである。また多価アルコールの一成分として少なくともグリセリンをインク中に2wt%含むことが好ましい。何故なら同様に長期間印字を休止した時にグリセリンを含むインクでは目詰りを生じにくいからである。

有機溶剤を液媒体とするインクにおいてはエチレングリコール、ジエチレングリコールなどの多価アルコール、アミノエタノール、アセトアニリド、ホルムアミド等の比較的表面張力の高いものとアセトン、メタノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の通常用いられる低表面張力の溶剤とを混合して液媒体として用いることにより好ましく本発明のインクが得られる。

本発明には以上の化合物の他、必要に応じて従来より知られている任意の化合物を添加できる。

例えば防腐防霉剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン、ペンタクロロフェノールナトリウム等が本発明に使用できる。

pH調整剤として調合されるインクに悪影響をおよぼさずにインクのpHを制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。

その例としてジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、4級アンモニウム水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などがあげられる。

キレート試薬としては例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレン、ジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどがある。

防錆剤としては例えば酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどがある。

その他目的に応じて水溶性紫外線吸収剤、水溶性赤外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、界面活性剤などを添加することができる。

これらの添加物はインク中にその添加量が1wt%以下であればインクの動的表面張力、粘度には大きな影響を与えない。

実施例 1

C. I. ダイレクトブラック 19	2wt%
グリセリン	7wt%
ジエチレングリコール	15wt%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	2wt%
ソルビン酸ナトリウム	0.2wt%
水	残量

上記の組成物を約50℃に加熱して攪拌溶解した後、孔径1 μ mのフィルターで濾過することによりインクを作製した。インクの粘度は2.2c.p. (室温)、動的表面張力 r_0 は43.5dyne/cm (室温)であった。(1)式の値は45.7である。

このインクを用いて下記の試験を行なった。

1) 画像の鮮明性

荷電制御型のインクジェットプリンター、リコーワープロセッサ・リポート5600J用インクジェットプリンターに試験用インクを充填し、印字を行ない、画像にじみ、色調、濃度を目視により総合的に判定した。

紙としてステキヒトサイズ度15秒のボンド紙、ステキヒトサイズ度17秒のPPC用紙、ステキヒトサイズ度17秒のストックフォーム紙の3種を使用した。いずれの紙種

においても鮮明性に優れた場合に○と判定した。

2) 画像の乾燥性

印字後の画像に一定時間後濾紙を押し付けインクが濾紙に転写しなくなるまでの時間を測定した。3種の紙でいずれも10秒以内で乾燥した場合に○と判定した。

3) 噴射応答性

インクを充填したプリンターを印字休止したまま2カ月間放置した後印字をした時に正常に印字できた場合に○と判定した。

結果を表-1に示した。

実施例 2

C. I. アシッドレッド92	3wt%
グリセリン	4wt%
トリエチレングリコール	18wt%
ジエチレングリコール	
モノブチルエーテル	2.5wt%
ソルビン酸ナトリウム	0.2wt%
水	残量

実施例1と同様に上記組成のインクを作製した。粘度は2.3c.p. (室温)、動的表面張力 r_0 は42.3dyne/cm (室温)、(1)式の値44.6であった。このインクも実施例1と同様に試験した。

実施例 3

C. I. フードブラック 2	3wt%
グリセリン	4wt%
トリエチレングリコール	18wt%
エチレングリコール	
モノフェニルエーテル	2.5wt%
デヒドロ酢酸ナトリウム	0.3wt%
水	残量

$r_0=43.6$ dyne/cm、粘度2.3c.p.

(1)式の値 45.9

実施例 4

C. I. フードブラック 2	3wt%
グリセリン	4wt%
ジエチレングリコール	15wt%
N-メチル-2-ピロリドン	4.5wt%
ジエチレングリコール	
モノブチルエーテル	1.5wt%
ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウム	0.2wt%
水	残量

$r_0=44.7$ dyne/cm 粘度2.3c.p

(1)の値 47.0

実施例 5

C. I. ダイレクトブラック 19	3wt%
グリセリン	10wt%
ジエチレングリコール	35wt%
N-メチル-2-ピロリドン	5wt%

ジエチレングリコール

モノブチルエーテル

5wt%

1,2-ベンゾチアゾリン-3-オン

0.1wt%

水

残量

$r_0=39.2$ dyne/cm 粘度6.7c.p

(1)式の値 45.9

このインクは直径約60 μ mのノズルを有するカイザー型のオンディマンド・インクジェットプリンターにて印字を行ない実施例1と同様のテストを行なった。

10 比較例 1

実施例1においてジエチレングリコールモノブチルエーテルを添加せず、その分ジエチレングリコールを増量した(15wt%→17wt%)インクを同様に作製して同様にテストを行なった。

比較例 2

実施例1においてジエチレングリコールモノブチルエーテルの添加量を1.0wt%としその分ジエチレングリコールを増量した(15wt%→16wt%)インクを同様に作製して同様にテストを行なった。

20 比較例 3

実施例1においてジエチレングリコールモノブチルエーテルの添加量を6wt%まで増量し、その分ジエチレングリコールの添加量を減じた(15→11wt%)インクを作製し同様にテストした。

比較例 4

比較例1においてドデシル硫酸ナトリウムを1.0wt%添加し、ジエチレングリコールをその分減じたインクを作製しテストした。このインクの従来から測定されている静的表面張力の値は26.5dyne/cmであったが、乾燥性の改善効果はなかった。

30

比較例 5

比較例2においてノニオン化フッ素系界面活性剤を0.5wt%添加し、その分ジエチレングリコールを減じたインクを作製しテストした。その静的な表面張力は25.2dyne/cmであったが乾燥性の改善効果はなかった。

比較例 6

実施例2においてジエチレングリコールモノブチルエーテルに代えてN-メチル-2-ピロリドンを添加したインクを同様にテストした。

40 比較例 7

実施例3においてジエチレングリコールモノブチルエーテルに代えてジエチレングリコールモノエチルエーテルを添加したインクを作製し同様にテストを行なった。

比較例 10

実施例5においてジエチレングリコールモノブチルエーテルの添加量を1.5%に減らし、代わりにジエチレングリコールを増量(35→38.5wt%)したインクを作製し、実施例5と同様にテストをした。

No.	多価アルコール	動的表面張力 r_0 (dyne/cm)	粘度 η (c.p)	(1)式の値	画像の鮮明性	乾燥性	噴射応答性
	多価アルコールエーテル						
実施例 1	11.0	43.5	2.2	45.7	○	○	○
// 2	8.8	42.3	2.3	44.6	○	○	○
// 3	8.8	43.6	2.3	45.9	○	○	○
// 4	12.7	44.7	2.3	47.0	○	○	○
// 5	9.0	39.2	6.7	45.9	○	○	○
比較例 1	∞	62.5	2.1	64.6	○	×	—
// 2	23	48.2	2.2	50.4	○	×	—
// 3	3	38.2	2.3	40.5	×	○	—
// 4	∞	60.3	2.2	62.5	○	×	—
// 5	∞	47.6	2.2	49.8	○	×	—
// 6	∞	56.7	2.2	58.9	○	×	—
// 7	8.8	53.2	2.2	55.4	○	×	—
// 10	32	44.9	6.6	51.5	○	×	—

【効果】

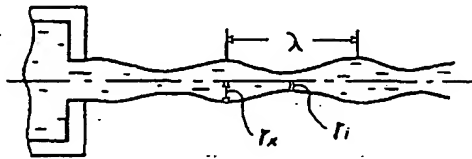
以上の説明から明らかなように、本発明の構成によるインク組成物は、ステキヒトサイズ度が10秒以上というサイズ度の高い紙に対しても乾燥性が高く、にじみ等のない鮮明な画像を得ることができ、しかも噴射応答性等インクジェット記録法に要求される特性にもすぐれてい

る等顕著な効果を奏するものである。

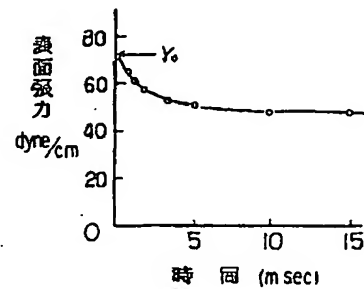
【図面の簡単な説明】

第1図は振動ジェット法による動的表面張力の測定法を示す図、第2図はドデシルスルホン酸ナトリウムの0.3wt%水溶液の測定例を示す図、第3図は不安定ジェット法による動的表面張力の測定法を示す図。

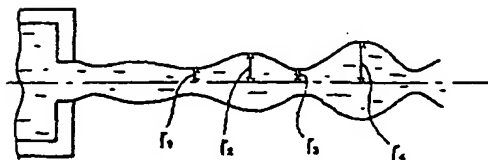
【第1図】



【第2図】



【第3図】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 昭52-96106 (J P, A)
特開 昭50-95008 (J P, A)
特開 昭56-157469 (J P, A)
特開 昭63-165470 (J P, A)